

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-215569  
(43)Date of publication of application : 27.08.1996

---

(51)Int.CI.

B01J 23/63  
B01J 23/63  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
F01N 3/28

---

(21)Application number : 07-023168

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 10.02.1995

(72)Inventor : HIRAYAMA HIROSHI  
ISHII MASARU

---

**(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS AND SYSTEM FOR PURIFYING EXHAUST GAS FITTED WITH THE SAME**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a ternary catalyst capable of attaining a high rate of purification by suppressing a variation of the oxygen storage ability of cerium and to provide a system for purifying exhaust gas fitted with the ternary catalyst.

**CONSTITUTION:** The catalyst carrying layer of this ternary catalyst has Ce-Zr double oxide prep. from metal alkoxides. The Ce-Zr double oxide can maintain higher oxygen storage ability than the conventional oxide from the early stage of use to the end of repeated use at a high temp. Since cerium oxide is previously heat-treated at  $\geq 700^{\circ}\text{C}$ , the oxygen storage ability of the cerium oxide is hardly varied and can properly be maintained.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 13.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] the catalyst support layer which was prepared in an internal combustion engine's exhaust air system, and was formed on the support base material and this support base material, and the catalyst metal supported by this catalyst support layer -- since -- the catalyst for exhaust gas purification characterized by said catalyst support layer having the cerium-zirconium multiple oxide prepared from the metal alkoxide in the becoming catalyst for exhaust gas purification.

[Claim 2] It has the catalyst for exhaust gas purification and air-fuel ratio control system which are formed in an internal combustion engine's exhaust air system. This air-fuel ratio control system The upper oxygen sensor formed in the upstream of this catalyst for exhaust gas purification, and the down-stream oxygen sensor formed in the downstream of this catalyst for exhaust gas purification, It connects with this upper oxygen sensor and this down-stream oxygen sensor through a control circuit. An air-fuel ratio adjustment means to adjust this internal combustion engine's air-fuel ratio near the theoretical air fuel ratio according to the output of this upper oxygen sensor, and to perform degradation amendment of this upper oxygen sensor according to the output of this down-stream oxygen sensor, since -- the exhaust gas purge equipped with the catalyst for exhaust gas purification characterized by said catalyst for exhaust gas purification having the cerium-zirconium multiple oxide prepared from the metal alkoxide in the exhaust gas purge equipped with the becoming catalyst for exhaust gas purification.

[Claim 3] It has the catalyst for exhaust gas purification and air-fuel ratio control system which are formed in an internal combustion engine's exhaust air system. This air-fuel ratio control system The upper oxygen sensor formed in the upstream of this catalyst for exhaust gas purification, and the down-stream oxygen sensor formed in the downstream of this catalyst for exhaust gas purification, It connects with this upper oxygen sensor and this down-stream oxygen sensor through a control circuit. An air-fuel ratio adjustment means to adjust this internal combustion engine's air-fuel ratio near the theoretical air fuel ratio according to the output of this upper oxygen sensor, and to perform degradation amendment of this upper oxygen sensor according to the output of this down-stream oxygen sensor, since -- the exhaust gas purge equipped with the catalyst for exhaust gas purification characterized by said catalyst for exhaust gas purification having the cerium oxide beforehand heat-treated above 700 degrees C in the exhaust gas purge equipped with the becoming catalyst for exhaust gas purification.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

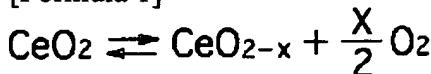
[Industrial Application] This invention relates to the catalyst for exhaust gas purification, and the exhaust gas purge equipped with the catalyst for exhaust gas purification.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the exhaust gas purge equipped with the catalyst for exhaust gas purification prepared in an internal combustion engine's exhaust air system and the air-fuel ratio control system is known. the support base material with which the catalyst for exhaust gas purification (three way component catalyst) consists of heat-resistant ceramics, such as cordierite, the catalyst support layer which consists of an activated alumina formed on this support base material, and catalyst metals, such as Pt supported by this catalyst support layer, -- since -- it becomes. The cerium (Ce) oxide is added by the catalyst support layer as main components that this three way component catalyst should purify the hydrocarbon (HC), the carbon monoxide (CO), and nitrogen oxides (NOx) in an internal combustion engine's exhaust gas. Especially this cerium oxide has the oxygen storage ability which stores oxygen under an oxidizing atmosphere and emits oxygen under reducing atmosphere by the bottom type. For example, the technique using a cerium is indicated by JP,58-20307,B.

[0003]

[Formula 1]



[0004] Moreover, if the three way component catalyst containing a catalyst metal and a cerium oxide is used under an elevated temperature 800 degrees C or more, it is said for oxygen storage ability to tend to fall with the crystal growth of a cerium oxide. For this reason, in order to control the crystal growth of cerium oxide and to maintain high oxygen storage ability, a means to also add zirconium (Zr) oxide in addition to cerium oxide is also developed (JP,63-116741,A, JP,3-131343,A). For example, at JP,63-116741,A, cerium oxide and a zirconic acid ghost are made into a multiple oxide or the solid solution (cerium-zirconium multiple oxide (Ce-Zr multiple oxide)) at least by the part.

[0005] On the other hand, in the air-fuel ratio control system, like a JP,61-237858,A publication, an upper oxygen sensor is formed in the upstream of a three way component catalyst, a down-stream oxygen sensor is formed in the downstream of a three way component catalyst, and these upstream oxygen sensor and the down-stream oxygen sensor are connected with the air-fuel ratio adjustment means through the control circuit. An upper oxygen sensor detects rich or Lean of an air-fuel ratio (A/F) in the upstream of a three way component catalyst, and outputs the output signal to a control circuit. Moreover, a down-stream oxygen sensor detects the oxygen density of the exhaust gas after purification in the downstream of a three way component catalyst, and outputs the output signal to a control circuit. For this reason, an air-fuel ratio adjustment means detects property change (a rich gap or Lean gap) of an upper oxygen sensor according to the output of a down-stream oxygen sensor, and performs degradation amendment of an upper oxygen sensor while it adjusts an internal combustion engine's air-fuel ratio near the theoretical air fuel ratio (SUTOIKI) according to the output of an upper oxygen sensor.

[0006] In this way, in the exhaust gas purge to which this air-fuel ratio control system was connected, it is made as [ act / a three way component catalyst / effectively ] under precise A/F control.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it became clear that it cannot yet be satisfied with the exhaust gas purge equipped with the three way component catalyst and this three way component catalyst of the above-mentioned

former in respect of the rate of purification. That is, in the above-mentioned conventional three way component catalyst, the oxygen storage ability after the durability of cerium oxide falls greatly. Also when a cerium oxide is the above-mentioned conventional Ce-Zr multiple oxide, this Ce-Zr multiple oxide is prepared from a nitrate, and compound-izing or since it has not dissolution-ized, the oxygen storage ability after durability falls greatly only partly. That is, in the conventional three way component catalyst, it sets in early stages of use, and is HC, CO, and NO<sub>x</sub> in an internal combustion engine's exhaust gas by the high oxygen storage ability of cerium oxide. Although the high rate of purification can be demonstrated, after a car runs tens of thousands of km, the oxygen storage ability of cerium oxide will fall and the rate of purification will also become low. This is because the crystal of a cerium oxide \*\*\*\*\*s after the durability in high temperature and surface area decreases.

[0008] Moreover, in the exhaust gas purge equipped with this three way component catalyst, in between in early stages of use, the oxygen storage ability of the cerium oxide in a three way component catalyst is high, and thermally unstable, and since the oxygen storage ability is low and it stabilizes thermally according to use, it is made as [ perform / according to the oxygen storage ability after stability / degradation amendment of an upper oxygen sensor ]. for this reason, when the upper oxygen sensor has produced the rich gap, a cerium oxide is [ in / the early stages of use ] long in oxygen -- carrying out time amount emission is continued and a down-stream oxygen sensor can \*\*\*\*\* the oxygen density of the exhaust gas itself inside. That is, in this exhaust gas purge, detection of rich and Lean of a down-stream oxygen sensor will be overdue in between in early stages of use, and, thereby, it will be in degradation amendment of an upper oxygen sensor.

[0009] For this reason, it cannot yet be satisfied with the exhaust gas purge equipped with a conventional three way component catalyst and this conventional three way component catalyst in respect of the rate of purification. This invention aims at offering the exhaust gas purge equipped with the three way component catalyst which can attain the rate of high purification, and this three way component catalyst by suppressing fluctuation of the oxygen storage ability of a cerium.

[0010]

[Means for Solving the Problem]

(1) the catalyst support layer which the catalyst for exhaust gas purification of claim 1 was prepared in an internal combustion engine's exhaust air system, and was formed on the support base material and this support base material, and the catalyst metal supported by this catalyst support layer -- since -- in the becoming catalyst for exhaust gas purification, said catalyst support layer is characterized by to have the cerium-zirconium multiple oxide prepared from the metal alkoxide.

[0011] (2) The exhaust gas purge equipped with the catalyst for exhaust gas purification of claim 2 It has the catalyst for exhaust gas purification and air-fuel ratio control system which are formed in an internal combustion engine's exhaust air system. This air-fuel ratio control system The upper oxygen sensor formed in the upstream of this catalyst for exhaust gas purification, and the down-stream oxygen sensor formed in the downstream of this catalyst for exhaust gas purification, It connects with this upper oxygen sensor and this down-stream oxygen sensor through a control circuit. An air-fuel ratio adjustment means to adjust this internal combustion engine's air-fuel ratio near the theoretical air fuel ratio according to the output of this upper oxygen sensor, and to perform degradation amendment of this upper oxygen sensor according to the output of this down-stream oxygen sensor, since -- in the exhaust gas purge equipped with the becoming catalyst for exhaust gas purification, said catalyst for exhaust gas purification is characterized by having the cerium-zirconium multiple oxide prepared from the metal alkoxide.

[0012] In claims 1 and 2, although any are sufficient as a methoxide, ethoxide, butoxide, etc., as for a metal alkoxide, what has the high solubility to the alcohol which is a solvent is desirable. In addition, an acetyl acetate salt can also be used instead of a metal alkoxide. Moreover, the thing of arbitration can be used also about the alcohol which is a solvent. Moreover, as for the catalyst for exhaust gas purification of claims 1 and 2 (three way component catalyst), it is desirable addition, compound-ization, or that at least one sort of neodium (Nd) oxide and PURASEOJIUMU (Pr) oxide is dissolution-ized in addition to a cerium-zirconium multiple oxide (Ce-Zr multiple oxide). Such a three way component catalyst can maintain higher oxygen storage ability. In this case, a neodium oxide etc. can also be prepared from a metal alkoxide.

[0013] (3) The exhaust gas purge equipped with the catalyst for exhaust gas purification of claim 3 It has the catalyst for exhaust gas purification and air-fuel ratio control system which are formed in an internal combustion engine's exhaust air system. This air-fuel ratio control system The upper oxygen sensor formed in the upstream of this catalyst for exhaust gas purification, and the down-stream oxygen sensor formed in the downstream of this catalyst for exhaust gas purification, It connects with this upper oxygen sensor and this down-stream oxygen sensor through a control circuit. An air-fuel ratio adjustment means to adjust this internal combustion engine's air-fuel ratio near the theoretical air fuel ratio

according to the output of this upper oxygen sensor, and to perform degradation amendment of this upper oxygen sensor according to the output of this down-stream oxygen sensor, since -- in the exhaust gas purge equipped with the becoming catalyst for exhaust gas purification, said catalyst for exhaust gas purification is characterized by having the cerium oxide beforehand heat-treated above 700 degrees C.

[0014] In claim 3, at less than 700 degrees C, having determined the minimum of the temperature of heat treatment as 700 degrees C has little effectiveness of the oxygen storage ability control in early stages of use by the crystal growth of cerium oxide, for example, it is because heat treatment will take long duration if it is about 400 degrees C. On the other hand, as for the upper limit of the temperature of heat treatment, it is desirable that it is 900 degrees C. If it exceeds 900 degrees C, the crystal growth of cerium oxide will be remarkable and it will be because not only the early stages of use but oxygen storage ability in use is controlled.

[0015] As for the heat-treated cerium oxide, it is desirable that primary particle size is [ 100A or less and a BET specific surface area ] more than 30m<sup>2</sup> / g. Primary particle size exceeds 100A, and if BET specific surface areas are under 30m<sup>2</sup> / g, the crystal growth of cerium oxide is remarkable and it is because not only the early stages of use but oxygen storage ability in use is controlled.

[0016] The catalyst for exhaust gas purification concerning the exhaust gas purge of claim 3 (three way component catalyst) can be manufactured by the following approaches. namely, (a) -- the powder of a cerium oxide is prepared first. The powder of this cerium oxide is heat-treated beforehand, and is stabilized thermally. The powder of this cerium oxide is made into the slurry for coatings with alumina powder etc., and a catalyst support layer is formed in a support base material by this slurry. And catalyst metals, such as Pt, are supported in this catalyst support layer.

[0017] (b) Prepare the powder of a cerium oxide first. The powder of this cerium oxide is heat-treated beforehand, and is stabilized thermally. Catalyst metals, such as Pt, are added to the powder of this cerium oxide. The powder of the cerium oxide which supported this catalyst metal is mixed with alumina powder etc., the slurry for coatings is prepared, and a catalyst support layer is formed in a support base material by this slurry.

[0018] (a) Or in the manufacture approach of (b), it is desirable to adopt what was prepared from the metal alkoxide as powder of a cerium oxide like claims 1 and 2. Moreover, it is desirable to manufacture a three way component catalyst by the manufacture approach of (b). It is because a cerium oxide and a catalyst metal approach, the interaction of a cerium oxide and a catalyst metal increases and high oxygen storage ability can be obtained after stability rather than it is based on the manufacture approach of (a) if a catalyst metal is added to the powder of a cerium oxide and this is supported in a catalyst support layer like the manufacture approach of (b).

[0019] Furthermore, it is desirable like [ the three way component catalyst concerning claim 3 ] claims 1 and 2 addition, compound-ization, or that at least one sort of a zirconic acid ghost, neodium oxide, and PURASEOJIMUM oxide is dissolution-ized in addition to cerium oxide. In this case, a cerium oxide etc. can also be prepared from a metal alkoxide like claims 1 and 2.

[0020]

[Function]

(1) In the three way component catalyst of claim 1, the Ce-Zr multiple oxide contained in a catalyst support layer is prepared from the metal alkoxide. In this way, the Ce-Zr multiple oxide prepared with a sol-gel method from a solution is prepared from the conventional nitrate, only partly, Ce and Zr are mixed by homogeneity with an atom or a molecular level, a small primary particle size is constituted, and each particle almost serves as a multiple oxide or the solid solution from compound-izing or the Ce-Zr multiple oxide which is not dissolution-ized on the whole. And this Ce-Zr multiple oxide will be contained in a three way component catalyst by performing even baking the optimal with a uniform and small particle size. For this reason, this Ce-Zr multiple oxide maintains oxygen storage ability higher than before from the early stages of use to until after the durability in high temperature.

[0021] (2) In the exhaust gas purge of claim 2, it has the Ce-Zr multiple oxide with which the three way component catalyst was prepared from the metal alkoxide. In this way, the Ce-Zr multiple oxide prepared from a solution maintains oxygen storage ability higher than before from the early stages of use to until after the durability in high temperature like claim 1.

(3) In the exhaust gas purge of claim 3, since it has the cerium oxide with which the three way component catalyst was heat-treated beforehand, crystal growth of the cerium oxide is carried out to some extent. For this reason, also in the early stages of use, the oxygen storage ability of cerium oxide is stabilized thermally. That is, there is little property change of oxygen storage ability, and it is maintaining oxygen storage ability proper. For this reason, in this exhaust gas purge, overdue [ in between in early stages of use / of a down-stream oxygen sensor / rich and / Lean's detection ] and degradation amendment of an upper oxygen sensor is performed quickly.

[0022]

[Example] Hereafter, trials 1 and 2 explain invention given [ each ] in a claim.

The {test 1} trial 1 explains the examples 1 and 2 which materialized claims 1 and 2 with the examples 1 and 2 of a comparison.

(Example 1)

"Preparation which is a Ce-Zr multiple oxide" The cerium alkoxide alcoholic solution which made ethyl alcohol carry out the 0.25 mol/l dissolution of the cerium ethoxide (Ce<sub>2</sub> (OC two H<sub>5</sub>)), and the zirconium alkoxide alcoholic solution which made ethyl alcohol carry out the 0.55 mol/l dissolution of the zirconium ethoxide (Zr<sub>2</sub> (OC two H<sub>5</sub>)) are prepared first.

[0023] And this cerium alkoxide alcoholic solution and a zirconium alkoxide alcoholic solution are mixed, and it considers as a uniform solution. In the condition of having been kept at 80 degrees C, it stirs and this solution is mixed for 2 hours or more. Then, the pure water diluted with ethyl alcohol is slowly added in the solution, and it is made to hydrolyze. Amount of water used for hydrolysis was set to one half of the alkoxide ligands in a solution. By performing filtration under reduced pressure for the obtained solution, the solvent and the solute were separated and precursor powder was obtained.

[0024] Subsequently, the obtained precursor powder is calcinated at 600 degrees C for 5 hours. In this way, a Ce-Zr multiple oxide (Ce/Zr ratio = 5) is obtained. However, a Ce/Zr ratio can be made into any value between 0.1-10.

「コーティング用スラリーの調製」

アルミナ粉末	1 0 0 重量部
アルミナソル (アルミナ含有率 10 重量%)	7 0 重量部
40 重量%の硝酸アルミニウム水溶液	1 5 重量部
上記Ce-Zr複合酸化物	4 0 重量部
純水	3 0 重量部

It stirs and mixes moreover and let the above-mentioned class product be a slurry for coatings.

[0025] After being immersed and pulling out pure water to the honeycomb support base material (1.7l.) made from "formation of catalyst support layer" cordierite, excessive moisture is blown off and it is immersed in the above-mentioned slurry. This is taken out, an excessive slurry is blown off and it dries for 20 minutes at the temperature of 250 degrees C. This is calcinated at 500 degrees C for 1 hour. In this way, a catalyst support layer is formed on a support base material. The catalyst support layer was 120g per 1l. of support base materials.

[0026] After sinking in and pulling up the support base material in which "support of catalyst metal" catalyst support layer was formed, in a dinitrodiammine platinum solution and a nitric-acid rhodium solution, Rh supports [ Pt ] 1. in 0.2g /with 2.0 g/l by drying at 250 degrees C. In this way, the three way component catalyst of an example 1 is obtained.

(Example 2)

"Preparation which is a Ce-Zr-Nd-Pr multiple oxide" An example 1, cerium alkoxide alcoholic solution 0.29 mol/l of the same kind and zirconium alkoxide alcoholic solution 0.33 mol/l, the neodium alkoxide alcoholic solution that made ethyl alcohol carry out the 0.03 mol/l dissolution of the neodium ethoxide (Nd<sub>2</sub> (OC two H<sub>5</sub>)), and the PURASEOJIUMU alkoxide alcoholic solution which made ethyl alcohol carry out the 0.33 mol/l dissolution of the PURASEJIUMU ethoxide (Pr<sub>2</sub> (OC two H<sub>5</sub>)) are prepared first.

[0027] And a these ceriums alkoxide alcoholic solution, a zirconium alkoxide alcoholic solution, a neodium alkoxide alcoholic solution, and a PURASEOJIUMU alkoxide alcoholic solution are mixed, and it considers as a uniform solution. A Ce-Zr-Nd-Pr multiple oxide is obtained like an example 1 using this solution. However, as for a Ce/Zr/Nd/Pr ratio, Ce can take any value between per one, Zr=0.1-10.0, Nd=0.01-10.0, and Pr=0.01-10.0.

[0028] Instead of the Ce-Zr multiple oxide of "preparation of slurry for coatings" example 1, it considers as the slurry for coatings like an example 1 except having used the Ce-Zr-Nd-Pr multiple oxide. And like an example 1, "formation of a catalyst support layer" and "support of a catalyst metal" are performed, and the three way component catalyst of an example 2 is obtained.

(Example 1 of a comparison)

## 「コーティング用スラリーの調製」

アルミナ粉末	100重量部
アルミナソル (アルミナ含有率10重量%)	70重量部
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	15重量部
純水	30重量部

It stirs and mixes moreover and let the above-mentioned class product be a slurry for coatings.

[0029] And "a catalyst support layer is formed" like an example 1.

The mixed water solution which "support of Ce-Zr multiple oxide" cerium nitrate ( $Ce_3(No_3)_6$ ) and the oxy-zirconium nitrate ( $ZrO_3(No_3)_4$ ) dissolved is prepared. Excessive moisture is blown away, after being immersed in this mixed water solution for 1 minute and pulling out the support base material which formed the catalyst support layer by the above. This is calcinated at 500 degrees C after desiccation and in air for 20 minutes by 250 degrees C for 1 hour. thereby -- the amount of support per 1l. of catalysts -- a Ce/Zr ratio -- the Ce-Zr multiple oxide (Ce/Zr ratio = 5) which are =0.25 / 0.05 mols is supported.

[0030] Pt and Rh are supported like "support of catalyst metal" example 1 in the catalyst support layer with which the Ce-Zr multiple oxide was supported. In this way, the three way component catalyst of the example 1 of a comparison is obtained.

(Example 2 of a comparison)

$CeO_2$  of "preparation of Ce-Zr multiple oxide" marketing Powder (mean particle diameter; more than 20 micrometers or less, and BET specific surface area; 50m<sup>2</sup> / g) is prepared, and it is this  $CeO_2$ . Powder is immersed in an oxy-zirconium-nitrate water solution. After pulling this out, it dries for 20 minutes at 250 degrees C, and calcinates at 500 degrees C in air for 1 hour. This obtains a Ce-Zr multiple oxide (Ce/Zr ratio = 5).

[0031]

## 「コーティング用スラリーの調製」

アルミナ粉末	100重量部
アルミナソル (アルミナ含有率10重量%)	70重量部
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	15重量部
上記Ce-Zr複合酸化物	40重量部
純水	30重量部

It stirs and mixes moreover and let the above-mentioned class product be a slurry for coatings.

[0032] And like an example 1, "formation of a catalyst support layer" and "support of a catalyst metal" are performed, and the three way component catalyst of the example 2 of a comparison is obtained.

(Evaluation 1) It prepares in the exhaust air system of the engine (displacement; 21.) to which the 3 yuan each catalyst of the above-mentioned examples 1 and 2 and the examples 1 and 2 of a comparison was connected in the air-fuel ratio control system. And the performance evaluation by engine exhaust gas was performed about each exhaust gas purge.

[0033] The performance-evaluation item is as follows.

50% purification temperature (degree C) -- It maintained by A/F=14.6 (SUTOIKI), the exhaust gas temperature was raised from the low temperature side, and the temperature from which the rate of purification became 50% was measured.

Rate of 400-degree-C purification (%) -- The exhaust gas temperature of A/F=14.6 (SUTOIKI) is set as 400 degrees C, and they are HC, CO, and NOx. It asked for the rate of purification.

[0034] Ce particle size (A) -- Particle size was computed according to the XRD peak of a cerium oxide.

Emission (g/mile) -- Durability carried out in the entering gas temperature of 800 degrees C for 100 hours, having applied it the fixed period centering on A/F=14.5 (SUTOIKI). The activity after this durability was evaluated. A result is shown in Table 1 and 2.

[0035]

[Table 1]

		性能評価試験結果						
		50%浄化温度 (°C)			400°C浄化率 (%)			Ce粒径 (A)
		HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>	
実施例	1	310	301	304	94	92	91	130
	2	304	295	298	97	95	93	115
比較例	1	364	351	355	82	80	81	200
	2	320	312	315	89	86	85	180

[0036]

Table 2

		エミッション (g/マイル)					
		耐久前			耐久後		
		HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>
実施例	1	0.13	0.42	0.21	0.18	1.2	0.30
	2	0.12	0.38	0.20	0.16	0.9	0.28
比較例	1	0.15	0.30	0.38	0.24	2.1	0.40
	2	0.13	0.45	0.32	0.21	1.6	0.35

[0037] The exhaust gas purge equipped with the three way component catalyst of examples 1 and 2 from Table 1 and 2 is HC, CO, and NO<sub>x</sub> after durability from the exhaust gas purge equipped with the three way component catalyst of the examples 1 and 2 of a comparison. It turns out that activity is improving. This is because the Ce-Zr multiple oxide and the Ce-Zr-Nd-Pr multiple oxide are prepared from the metal alkoxide, so particle size is finely maintained rather than the Ce-Zr multiple oxide of the examples 1 and 2 of a comparison.

[0038] Therefore, it turns out that the exhaust gas purge of examples 1 and 2 has the oxygen storage ability with a Ce-Zr multiple oxide and a Ce-Zr-Nd-Pr multiple oxide more expensive than before from the early stages of use to until after the durability in high temperature, and the high rate of purification can be demonstrated. Especially the exhaust gas purge of an example 2 is HC, CO, and NO<sub>x</sub> after durability from the exhaust gas purge of an example 1 and the examples 1 and 2 of a comparison. It turns out that activity is improving. This is because oxygen storage ability with a Ce-Zr-Nd-Pr multiple oxide more expensive than a Ce-Zr multiple oxide is maintained.

[0039] Therefore, oxygen storage ability with the more expensive exhaust gas purge of an example 2 shows that the higher rate of purification can be demonstrated.

The {test 2} trial 2 explains the examples 3-6 which materialized claim 2 with the examples 3 and 4 of a comparison. (Example 3)

Preparation of the activated-alumina powder containing a cerium oxide and "heat treatment" activated-alumina powder (BET specific surface area; 200m<sup>2</sup> / g) are sunk into the mixed water solution of a cerium nitrate and an oxy-zirconium nitrate. Then, this is dried and it calcinates at 800 degrees C in air for 5 hours. In this way, it stabilizes thermally and the activated-alumina powder containing 25% of the weight of cerium oxide and 3.5% of the weight of a zirconic acid ghost is obtained. The primary particle size of a Ce-Zr multiple oxide was 80A.

[0040]

## 「コーティング用スラリーの調製」

上記活性アルミナ粉末	150重量部
アルミナソル (アルミナ含有率10重量%)	5重量部
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	30重量部
純水	40重量部

It stirs and mixes moreover and let the above-mentioned class product be a slurry for coatings.

[0041] After being immersed and pulling out pure water to the honeycomb support base material (1.7l.) made from "formation of catalyst support layer" cordierite, excessive moisture is blown off and it is immersed in the above-mentioned slurry. This is taken out, an excessive slurry is blown off and it dries for 20 minutes at the temperature of 250 degrees C. This is calcinated at 500 degrees C for 1 hour. In this way, a catalyst support layer is formed on a support base material. The catalyst support layer was 120g per 1l. of support base materials.

[0042] After sinking in and pulling up the support base material in which "support of catalyst metal" catalyst support layer was formed, in a dinitrodiammine platinum solution and a nitric-acid rhodium solution, Rh supports [ Pt ] 1. in 0.2g /with 1.0 g/l by drying at 250 degrees C. In this way, the three way component catalyst of an example 3 is obtained.

## (Example 4)

CeO<sub>2</sub> of preparation of a cerium oxide and "heat treatment" marketing Powder (mean particle diameter; more than 20 micrometers or less, and BET specific surface area; 50m<sup>2</sup> / g) is prepared, and it is this CeO<sub>2</sub>. Powder is sunk into an oxy-zirconium-nitrate water solution. After pulling this out, it dries and calcinates at 800 degrees C in air for 5 hours. In this way, CeO<sub>2</sub> A zirconic acid ghost is made to dissolution-ize 15% of the weight, and the Ce-Zr multiple oxide stabilized thermally is obtained. The primary particle size of a Ce-Zr multiple oxide was 100A, and BET specific surface areas were 30m<sup>2</sup> / g.

## [0043]

## 「コーティング用スラリーの調製」

活性アルミナ粉末	100重量部
上記Ce-Zr複合酸化物	50重量部
アルミナソル (アルミナ含有率10重量%)	5重量部
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	30重量部
純水	40重量部

It stirs and mixes moreover and let the above-mentioned class product be a slurry for coatings.

[0044] And like an example 3, "formation of a catalyst support layer" and "support of a catalyst metal" are performed, and the three way component catalyst of an example 4 is obtained.

## (Example 5)

It is CeO<sub>2</sub> like the "addition to cerium oxide preparation-, heat treatment, and catalyst metal" example 4. A zirconic acid ghost is made to dissolution-ize 15% of the weight, and the Ce-Zr multiple oxide stabilized thermally is obtained.

[0045] Next, it is immersed in a dinitrodiammine platinum solution and this Ce-Zr multiple oxide is dried after a drawer. In this way, 2% of the weight of Pt is added to a Ce-Zr multiple oxide.

It considers as the slurry for coatings like an example 4 except having used the Ce-Zr multiple oxide which added Pt instead of the Ce-Zr multiple oxide of "preparation of slurry for coatings" example 4.

[0046] "A catalyst support layer is formed" like "preparation of a three way component catalyst", and an example 3. After sinking in and pulling up the support base material in which the catalyst support layer was formed, in a nitric-acid rhodium solution, it dries at 250 degrees C. In this way, Rh supports [ Pt ] 0.2 g/l with 1.0 g/l. In this way, the three way component catalyst of an example 5 is obtained.

(Example 6) CeO<sub>2</sub> of marketing Powder (mean particle diameter; more than 20 micrometers or less, and BET specific surface area; 50m<sup>2</sup> / g) is prepared, and it sinks in respectively, and an oxy-zirconium-nitrate water solution, a nitric-acid PURASEOJIUMU water solution, and a nitric-acid neodium water solution are calcinated at 800 degrees C in air for 5

hours, after drying.

[0047] In this way, it is 50% of the weight of CeO<sub>2</sub> instead of the Ce-Zr multiple oxide of an example 4. 40% of the weight of ZrO<sub>2</sub> 5% of the weight of NdO<sub>2</sub> 5% of the weight of PrO<sub>2</sub> The included multiple oxide is used. Other conditions obtain the three way component catalyst of an example 6 like an example 4. The primary particle size of a Ce-Zr-Nd-Pr multiple oxide was 80A, and BET specific surface areas were 50m<sup>2</sup> / g.

(Example 3 of a comparison)

"Preparation of activated-alumina powder containing cerium oxide" activated-alumina powder (BET specific surface area; 200m<sup>2</sup> / g) is sunk into the mixed water solution of a cerium nitrate and an oxy-zirconium nitrate. Then, this is dried and it calcinates at 500 degrees C in air for 5 hours. In this way, the activated-alumina powder containing 25% of the weight of cerium oxide and 3.5% of the weight of a zirconic acid ghost is obtained, without making it stabilize thermally. The primary particle size of a Ce-Zr multiple oxide was 30A.

[0048] And like an example 3, "preparation of the slurry for coatings", "formation of a catalyst support layer", and "support of a catalyst metal" are performed, and the three way component catalyst of the example 3 of a comparison is obtained.

(Example 4 of a comparison)

CeO<sub>2</sub> of "preparation of cerium oxide" marketing Powder (mean particle diameter; more than 20 micrometers or less, and BET specific surface area; 50m<sup>2</sup> / g) is prepared, and it is this CeO<sub>2</sub>. Powder is sunk into an oxy-zirconium-nitrate water solution. After pulling this out, it dries and calcinates at 500 degrees C in air for 5 hours. In this way, CeO<sub>2</sub> A zirconic acid ghost is made to dissolution-ize 15% of the weight to powder, and the Ce-Zr multiple oxide which is not stabilized thermally is obtained. The primary particle size of a Ce-Zr multiple oxide was 80A, and BET specific surface areas were 100m<sup>2</sup> / g.

[0049] And like an example 4, "preparation of the slurry for coatings", "formation of a catalyst support layer", and "support of a catalyst metal" are performed, and the three way component catalyst of the example 4 of a comparison is obtained.

(Evaluation 2) It prepares in the exhaust air system of the engine (displacement; 2l.) to which the 3 yuan each catalyst of the above-mentioned examples 3-6 and the examples 3 and 4 of a comparison was connected in the air-fuel ratio control system. And the performance evaluation by engine exhaust gas was performed about each exhaust gas purge. A performance evaluation is the durability test of 100 hours to which the exhaust-gas temperature applied the amplitude by 800 degrees C and the fixed cycle centering on A/F=14.5 (SUTOIKI). And the engine bench estimated the oxygen storage ability and the rate of purification in the 3 yuan each catalyst before and behind a durability test.

[0050] The performance-evaluation item is as follows.

Oxygen storage ability -- Exhaust gas temperature was set as 400 degrees C, A/F was changed by 0.1Hz 14.0 (rich) and 15.0 (Lean), the oxygen density of the outlet side of a 3 yuan each catalyst at that time was detected, and it measured by the holding time of theoretical air fuel ratio.

Rate of purification -- By 14.6 (SUTOIKI), exhaust gas temperature was set as 400 degrees C, and A/F was measured.

[0051] A result is shown in Table 3.

[0052]

[Table 3]

		酸素ストレージ能 (秒)		耐久前の浄化率 (%)			耐久後の浄化率 (%)		
		耐久前	耐久後	HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>
実施例	3	5. 2	3. 2	9 3	9 6	9 9	9 0	9 0	9 2
	4	4. 4	3. 0	9 3	9 5	9 9	9 2	8 9	9 1
	5	5. 1	3. 4	9 3	9 6	9 9	9 0	9 2	9 3
	6	5. 5	3. 6	9 4	9 7	9 9	9 2	9 3	9 3
比較例	3	9. 9	2. 5	9 2	9 7	9 9	8 8	8 8	9 0
	4	7. 2	2. 0	9 3	9 6	9 9	9 0	8 7	8 9

<EMI ID=000005 HE=070 WI=130 LX=0400 LY=1800> [0053] Next, it attached the catalyst of 3 yuan in the exhaust

air system of an engine (displacement; 21.) car each, and the emission in the LA#4 mode was measured. An oxygen sensor is attached the exhaust air system of the three way component catalyst upstream, and immediately after [ two ] the three way component catalyst downstream, and A/F is controlled. A result is shown in Table 4.

[0054]

[Table 4]

		エミッション (g/マイル)					
		耐久前			耐久後		
		HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>
実施例	3	0. 15	0. 53	0. 21	0. 20	1. 1	0. 29
	4	0. 15	0. 60	0. 19	0. 19	1. 2	0. 30
	5	0. 14	0. 55	0. 21	0. 18	0. 9	0. 28
	6	0. 14	0. 42	0. 22	0. 18	0. 8	0. 27
比較例	3	0. 18	0. 35	0. 38	0. 22	1. 2	0. 31
	4	0. 15	0. 52	0. 30	0. 20	1. 5	0. 33

[0055] Since the exhaust gas purge equipped with the three way component catalyst of examples 3-6 has stabilized the cerium oxide of a three way component catalyst by heat treatment beforehand, Tables 3 and 4 show that change of the oxygen storage ability in durability order is small compared with the exhaust gas purge equipped with the three way component catalyst of the examples 3 and 4 of a comparison. For this reason, especially the exhaust gas purge of examples 3-6 is NO<sub>x</sub> in early stages of use. It turns out that aggravation of emission can be controlled.

[0056] Therefore, in the exhaust gas purge of examples 3-6, there is little property change of the oxygen storage ability of the cerium oxide in a three way component catalyst, and since oxygen storage ability is maintained proper, it turns out that the high rate of purification can be demonstrated also in between in early stages of use. Moreover, in the exhaust gas purge of examples 3-6, it turns out that the crystal growth of the catalyst metal accompanying the crystal growth of a cerium oxide is controlled, and the engine performance after durability is improving compared with the exhaust gas purge of the examples 3 and 4 of a comparison.

[0057] Especially, in the exhaust gas purge of an example 5, since Pt is added by the cerium oxide, it turns out that the interaction of a cerium oxide and Pt increases and the engine performance is improving compared with the exhaust gas purge of an example 4. Moreover, in the exhaust gas purge of an example 6, since a zirconic acid ghost, neodium oxide, and PURASEOJIUMU oxide are added to cerium oxide and the thermal resistance of cerium oxide is improved, compared with the exhaust gas purge of an example 4, it turns out that the improvement in the engine performance after durability is large.

[0058]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, since invention given [ each ] in a claim has adopted the configuration given [ each ] in a claim, it can demonstrate the high rate of purification. That is, in the three way component catalyst of claim 1, since oxygen storage ability with a Ce-Zr multiple oxide more expensive than before is maintained from the early stages of use to until after the durability in high temperature, the high rate of purification can be demonstrated.

[0059] Moreover, in the exhaust gas purge of claim 2, since oxygen storage ability with a Ce-Zr multiple oxide more expensive than before is maintained from the early stages of use to until after the durability in high temperature, the high rate of purification can be demonstrated. Furthermore, with the exhaust gas purge of claim 3, there is little property change of the oxygen storage ability of the cerium oxide in a three way component catalyst, and since oxygen storage ability is maintained proper, also in between in early stages of use, the high rate of purification can be demonstrated.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-215569

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 23/63			B 01 J 23/56	3 0 1 A
	ZAB		F 01 N 3/28	3 0 1 A
B 01 D 53/86	ZAB		B 01 D 53/36	ZAB
53/94				1 0 2 B
F 01 N 3/28	3 0 1			1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-23168

(22)出願日 平成7年(1995)2月10日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 平山 洋

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 石井 勝

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 大川 宏

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置

(57)【要約】

【目的】セリウムの酸素ストレージ能の変動を抑えることにより、高浄化率を達成することのできる三元触媒及びこの三元触媒を備えた排気ガス浄化装置を提供する。

【構成・作用】三元触媒の触媒担持層が金属アルコキシドから調製されたセリウム-ジルコニウム複合酸化物を有する。これにより、使用初期から高温度での耐久後までCe-Zr複合酸化物が従来よりも高い酸素ストレージ能を維持する。また、セリウム酸化物が約700°C以上で熱処理されている。これにより、セリウム酸化物の酸素ストレージ能の特性変化が少なく、酸素ストレージ能を適正に維持する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】内燃機関の排気系に設けられ、担体基材と、該担体基材上に形成された触媒担持層と、該触媒担持層に担持された触媒金属と、からなる排気ガス浄化用触媒において、

前記触媒担持層は、金属アルコキシドから調製されたセリウム-ジルコニウム複合酸化物を有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】内燃機関の排気系に設けられる排気ガス浄化用触媒と空燃比制御装置とを備え、該空燃比制御装置は、該排気ガス浄化用触媒の上流側に設けられた上流酸素センサと、該排気ガス浄化用触媒の下流側に設けられた下流酸素センサと、該上流酸素センサ及び該下流酸素センサと制御回路を介して接続され、該上流酸素センサの出力に応じて該内燃機関の空燃比を理論空燃比近傍に調整し、該下流酸素センサの出力に応じて該上流酸素センサの劣化補正を行う空燃比調整手段と、からなる排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置において、

前記排気ガス浄化用触媒は、金属アルコキシドから調製されたセリウム-ジルコニウム複合酸化物を有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置において、  
【請求項3】内燃機関の排気系に設けられる排気ガス浄化用触媒と空燃比制御装置とを備え、該空燃比制御装置は、該排気ガス浄化用触媒の上流側に設けられた上流酸素センサと、該排気ガス浄化用触媒の下流側に設けられた下流酸素センサと、該上流酸素センサ及び該下流酸素センサと制御回路を介して接続され、該上流酸素センサの出力に応じて該内燃機関の空燃比を理論空燃比近傍に調整し、該下流酸素センサの出力に応じて該上流酸素センサの劣化補正を行う空燃比調整手段と、からなる排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置において、  
前記排気ガス浄化用触媒は、予め700°C以上で熱処理されたセリウム酸化物を有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置。

【請求項4】内燃機関の排気系に設けられる排気ガス浄化用触媒と空燃比制御装置とを備え、該空燃比制御装置は、該排気ガス浄化用触媒の上流側に設けられた上流酸素センサと、該排気ガス浄化用触媒の下流側に設けられた下流酸素センサと、該上流酸素センサ及び該下流酸素センサと制御回路を介して接続され、該上流酸素センサの出力に応じて該内燃機関の空燃比を理論空燃比近傍に調整し、該下流酸素センサの出力に応じて該上流酸素センサの劣化補正を行う空燃比調整手段と、からなる排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置において、  
前記排気ガス浄化用触媒は、予め700°C以上で熱処理されたセリウム酸化物を有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒と、排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置とに関する。

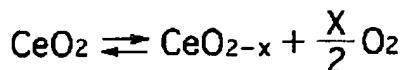
## 【0002】

【従来の技術】従来、内燃機関の排気系に設けられる排気ガス浄化用触媒と空燃比制御装置とを備えた排気ガス浄化装置が知られている。排気ガス浄化用触媒(三元触媒)は、例えばコージェライト等の耐熱性セラミックスからなる担体基材と、この担体基材上に形成された活性アルミナ等からなる触媒担持層と、この触媒担持層に担持されたPt等の触媒金属と、からなる。この三元触媒は、内燃機関の排気ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及び窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を浄化すべく、

触媒担持層に主要な成分として、セリウム(Ce)酸化物が添加されている。このセリウム酸化物は、下式により、特に酸化雰囲気下では酸素を貯蔵し、還元雰囲気下では酸素を放出する酸素ストレージ能をもつ。例えば、特公昭58-20307号にはセリウムを利用した技術が開示されている。

## 【0003】

## 【化1】



【0004】また、触媒金属とセリウム酸化物とを含む三元触媒は、800°C以上の高温下で使用されると、セリウム酸化物の結晶成長により、酸素ストレージ能が低下しやすいと言われている。このため、セリウム酸化物の結晶成長を抑制して高い酸素ストレージ能を維持するため、セリウム酸化物以外にジルコニウム(Zr)酸化物をも添加する手段も開発されている(特開昭63-116741号公報、特開平3-131343号公報)。例えば、特開昭63-116741号公報では、セリウム酸化物とジルコニウム酸化物とを少なくとも一部で複合酸化物又は固溶体(セリウム-ジルコニウム複合酸化物(Ce-Zr複合酸化物))としている。

【0005】一方、空燃比制御装置では、特開昭61-237858号公報記載のように、三元触媒の上流側に上流酸素センサが設けられ、三元触媒の下流側に下流酸素センサが設けられ、これら上流酸素センサと下流酸素センサとは制御回路を介して空燃比調整手段と接続されている。上流酸素センサは、三元触媒の上流側において空燃比(A/F)のリッチ又はリーンを検出し、その出力信号を制御回路に出力する。また、下流酸素センサは、三元触媒の下流側において浄化後の排気ガスの酸素濃度を検出し、その出力信号を制御回路に出力する。このため、空燃比調整手段は、上流酸素センサの出力に応じて内燃機関の空燃比を理論空燃比(ストイキ)近傍に調整するとともに、下流酸素センサの出力に応じて上流酸素センサの特性変化(リッチずれ又はリーンずれ)を検出し、上流酸素センサの劣化補正を行う。

【0006】こうして、かかる空燃比制御装置が接続された排気ガス浄化装置では、精密なA/F制御の下、三元触媒が有効に作用するようになされている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の三元触媒及びこの三元触媒を備えた排気ガス浄化装置では、浄化率の点で未だ満足できないことが明らかとなつた。すなわち、上記従来の三元触媒では、セリウム酸化物の耐久後における酸素ストレージ能が大きく低下する。セリウム酸化物が上記従来のCe-Zr複合酸化物である場合も、このCe-Zr複合酸化物が硝酸塩から調製されて一部でしか複合化又は固溶化していないた

め、耐久後における酸素ストレージ能が大きく低下する。つまり、従来の三元触媒では、使用初期においては、セリウム酸化物の高い酸素ストレージ能により、内燃機関の排気ガス中のH<sub>2</sub>C、CO及びNO<sub>x</sub>の高い浄化率を発揮できるものの、車両が数万km走行した後等では、セリウム酸化物の酸素ストレージ能が低下し、浄化率も低いものとなってしまう。これは、高温度での耐久後において、セリウム酸化物の結晶が肥大化し、表面積が減少するからである。

【0008】また、かかる三元触媒を備えた排気ガス浄化装置では、使用初期の間は、三元触媒におけるセリウム酸化物の酸素ストレージ能が高く、熱的に不安定であり、使用に従って、その酸素ストレージ能が低く、熱的に安定化することから、安定後の酸素ストレージ能に合わせて上流酸素センサの劣化補正を行うようになされている。このため、使用初期において、例えば上流酸素センサがリッチずれを生じている場合、セリウム酸化物が酸素を長い時間放出し続け、下流酸素センサが排気ガス自体の酸素濃度を中々検出できることとなる。すなわち、この排気ガス浄化装置では、使用初期の間は、下流酸素センサのリッチ及びリーンの検出が遅れ、これにより上流酸素センサの劣化補正が遅れてしまう。

【0009】このため、従来の三元触媒及びこの三元触媒を備えた排気ガス浄化装置では、浄化率の点で未だ満足できるものではない。本発明は、セリウムの酸素ストレージ能の変動を抑えることにより、高浄化率を達成することのできる三元触媒及びこの三元触媒を備えた排気ガス浄化装置を提供することを目的とする。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

(1) 請求項1の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関の排気系に設けられ、担体基材と、該担体基材上に形成された触媒担持層と、該触媒担持層に担持された触媒金属と、からなる排気ガス浄化用触媒において、前記触媒担持層は、金属アルコキシドから調製されたセリウム-ジルコニウム複合酸化物を有することを特徴とする。

【0011】(2) 請求項2の排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置は、内燃機関の排気系に設けられる排気ガス浄化用触媒と空燃比制御装置とを備え、該空燃比制御装置は、該排気ガス浄化用触媒の上流側に設けられた上流酸素センサと、該排気ガス浄化用触媒の下流側に設けられた下流酸素センサと、該上流酸素センサ及び該下流酸素センサと制御回路を介して接続され、該上流酸素センサの出力に応じて該内燃機関の空燃比を理論空燃比近傍に調整し、該下流酸素センサの出力に応じて該上流酸素センサの劣化補正を行う空燃比調整手段と、からなる排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置において、前記排気ガス浄化用触媒は、金属アルコキシドから調製されたセリウム-ジルコニウム複合酸化物を有することを特徴とする。

【0012】請求項1、2において、金属アルコキシドは、メトキシド、エトキシド、ブトキシド等いづれでもよいが、溶媒であるアルコールに対する溶解度が高いものが好ましい。なお、金属アルコキシドの代わりにアセチルアセテート塩を用いることもできる。また、溶媒であるアルコールに関しても任意のものを使用できる。また、請求項1、2の排気ガス浄化用触媒(三元触媒)は、セリウム-ジルコニウム複合酸化物(Ce-Zr複合酸化物)以外にネオジウム(Nd)酸化物及びプラセオジウム(Pr)酸化物の少なくとも1種が添加又は複合化若しくは固溶化されていることが好ましい。こうした三元触媒は、より高い酸素ストレージ能を維持することができる。この場合、ネオジウム酸化物等も金属アルコキシドから調製することもできる。

【0013】(3) 請求項3の排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置は、内燃機関の排気系に設けられる排気ガス浄化用触媒と空燃比制御装置とを備え、該空燃比制御装置は、該排気ガス浄化用触媒の上流側に設けられた上流酸素センサと、該排気ガス浄化用触媒の下流側に設けられた下流酸素センサと、該上流酸素センサ及び該下流酸素センサと制御回路を介して接続され、該上流酸素センサの出力に応じて該内燃機関の空燃比を理論空燃比近傍に調整し、該下流酸素センサの出力に応じて該上流酸素センサの劣化補正を行う空燃比調整手段と、からなる排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置において、前記排気ガス浄化用触媒は、予め700°C以上で熱処理されたセリウム酸化物を有することを特徴とする。

【0014】請求項3において、熱処理の温度の下限を700°Cと定めたのは、700°C未満では、セリウム酸化物の結晶成長による使用初期の酸素ストレージ能抑制の効果が少なく、例えば400°C程度であれば熱処理に長時間を要するからである。一方、熱処理の温度の上限は900°Cであることが好ましい。900°Cを超れば、セリウム酸化物の結晶成長が著しく、使用初期ばかりでなく、使用中の酸素ストレージ能をも抑制してしまうからである。

【0015】熱処理されたセリウム酸化物は、一次粒径が100Å以下、BET比表面積が3.0m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましい。一次粒径が100Åを超えて、かつBET比表面積が3.0m<sup>2</sup>/g未満であれば、セリウム酸化物の結晶成長が著しく、使用初期ばかりでなく、使用中の酸素ストレージ能をも抑制してしまうからである。

【0016】請求項3の排気ガス浄化装置に係る排気ガス浄化用触媒(三元触媒)は、以下の方法により製造することができる。すなわち、

(a) まず、セリウム酸化物の粉末を用意する。このセリウム酸化物の粉末を予め熱処理して熱的に安定化せしむ。このセリウム酸化物の粉末をアルミナ粉末等とともに

にコーティング用スラリーとし、このスラリーにより担体基材に触媒担持層を形成する。そして、この触媒担持層にPt等の触媒金属を担持する。

【0017】(b) まず、セリウム酸化物の粉末を用意する。このセリウム酸化物の粉末を予め熱処理して熱的に安定化させる。このセリウム酸化物の粉末にPt等の触媒金属を添加する。この触媒金属を担持したセリウム酸化物の粉末をアルミナ粉末等とともに混ぜてコーティング用スラリーを調製し、このスラリーにより担体基材に触媒担持層を形成する。

【0018】(a) 又は(b)の製造方法において、請求項1、2と同様、セリウム酸化物の粉末として金属アルコキシドから調製されたものを採用することが好ましい。また、(b)の製造方法で三元触媒を製造することが好ましい。なぜなら、(b)の製造方法のように、セリウム酸化物の粉末に触媒金属を添加し、これを触媒担持層に担持すれば、(a)の製造方法によるよりもセリウム酸化物と触媒金属とが近接し、セリウム酸化物と触媒金属との相互作用が高まり、安定後に高い酸素ストレージ能を得ることができるからである。

【0019】さらに、請求項3に係る三元触媒も、請求項1、2と同様、セリウム酸化物以外にジルコニウム酸化物、ネオジウム酸化物及びプラセオジウム酸化物の少なくとも1種が添加又は複合化若しくは固溶化されていることが好ましい。この場合、請求項1、2と同様、セリウム酸化物等を金属アルコキシドから調製することもできる。

#### 【0020】

##### 【作用】

(1) 請求項1の三元触媒では、触媒担持層に含有されるCe-Zr複合酸化物が金属アルコキシドから調製されている。こうして溶液からゾル-ゲル法で調製されるCe-Zr複合酸化物は、従来の硝酸塩から調製され一部でしか複合化又は固溶化されていないCe-Zr複合酸化物よりも、CeとZrとが原子又は分子レベルで均一に混合されて小さな一次粒径を構成し、各粒子がほとんど全体で複合酸化物又は固溶体となっている。そして、このCe-Zr複合酸化物は、焼成までを最適に行うことによって、均一で小さな粒径のまま三元触媒に含まれることとなる。このため、このCe-Zr複合酸化物は、使用初期から高温度での耐久後まで、従来よりも高い酸素ストレージ能を維持する。

【0021】(2) 請求項2の排気ガス浄化装置では、三元触媒が金属アルコキシドから調製されたCe-Zr複合酸化物を有している。こうして溶液から調製されるCe-Zr複合酸化物は、請求項1と同様、使用初期から高温度での耐久後まで、従来よりも高い酸素ストレージ能を維持する。

(3) 請求項3の排気ガス浄化装置では、三元触媒が予め熱処理されたセリウム酸化物を有しているため、セリウム酸化物がある程度結晶成長されている。このため、使用初期においても、セリウム酸化物の酸素ストレージ能が熱的に安定化されている。すなわち、酸素ストレージ能の特性変化が少なく、酸素ストレージ能を適正に維持している。このため、この排気ガス浄化装置では、使用初期の間に下流酸素センサのリッチ及びリーンの検出が遅れることではなく、上流酸素センサの劣化補正是迅速に行われる。

#### 【0022】

【実施例】以下、各請求項記載の発明を試験1、2により説明する。

20 (試験1) 試験1では、請求項1、2を具体化した実施例1、2を比較例1、2とともに説明する。

##### (実施例1)

「Ce-Zr複合酸化物の調製」まず、セリウムエトキシド(Ce(O<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)をエチルアルコールに0.25mol/1溶解させたセリウムアルコキシドアルコール溶液と、ジルコニウムエトキシド(Zr(O<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)をエチルアルコールに0.55mol/1溶解させたジルコニウムアルコキシドアルコール溶液とを用意する。

30 【0023】そして、このセリウムアルコキシドアルコール溶液と、ジルコニウムアルコキシドアルコール溶液とを混合し、均一な溶液とする。この溶液を80°Cに保たれた状態で2時間以上攪拌、混合する。その後、その溶液にエチルアルコールで希釈した純水をゆっくり添加し、加水分解させる。加水分解に用いる水量は、溶液中のアルコキシド配位子の1/2とした。得られた溶液を減圧濃過を行うことにより、溶媒と溶質とを分離し、前駆体粉末を得た。

40 【0024】次いで、得られた前駆体粉末を600°Cで5時間焼成する。こうしてCe-Zr複合酸化物(Ce/Zr比=5)を得る。但し、Ce/Zr比は0.1~1.0の間で任意の値とすることができます。

## 「コーティング用スラリーの調製」

アルミナ粉末	100重量部
アルミナゾル（アルミナ含有率10重量%）	70重量部
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	15重量部
上記Ce-Zr複合酸化物	40重量部
純水	30重量部

上記各組成物を加え、攪拌、混合し、コーティング用スラリーとする。

【0025】「触媒担持層の形成」コージェライト製ハニカム担体基材（1.71）に純水を浸漬し、引き出した後、余分な水分を吹き払い、上記スラリーに浸漬する。これを取り出し、余分なスラリーを吹き払い、温度250°Cで20分間乾燥する。これを500°Cで1時間焼成する。こうして担体基材上に触媒担持層を形成する。触媒担持層は担体基材11当たり、120gであった。

【0026】「触媒金属の担持」触媒担持層を形成した担体基材をジニトロジアンミン白金溶液及び硝酸ロジウム溶液に含浸し、引き上げた後、250°Cで乾燥することにより、Ptが2.0g/1と、Rhが0.2g/1とを担持する。こうして実施例1の三元触媒を得る。

## (実施例2)

「Ce-Zr-Nd-Pr複合酸化物の調製」まず、実施例1と同種のセリウムアルコキシドアルコール溶液0.29mol/1及びジルコニウムアルコキシドアルコール溶液0.33mol/1と、ネオジウムエトキシド(Nd(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)をエチルアルコールに0.\*

## 「コーティング用スラリーの調製」

\*0.3mol/1溶解させたネオジウムアルコキシドアルコール溶液と、プラセジウムエトキシド(Pr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)をエチルアルコールに0.33mol/1溶解させたプラセオジウムアルコキシドアルコール溶液とを用意する。

【0027】そして、これらセリウムアルコキシドアルコール溶液と、ジルコニウムアルコキシドアルコール溶液と、ネオジウムアルコキシドアルコール溶液と、プラセオジウムアルコキシドアルコール溶液とを混合し、均一な溶液とする。この溶液を用い、実施例1と同様、Ce-Zr-Nd-Pr複合酸化物を得る。但し、Ce/Zr/Nd/Pr比は、Ceが1当たり、Zr=0.1~10.0、Nd=0.01~10.0、Pr=0.01~10.0の間で任意の値をとることができる。

【0028】「コーティング用スラリーの調製」実施例1のCe-Zr複合酸化物の代わりに、Ce-Zr-Nd-Pr複合酸化物を用いた以外は実施例1と同様にしてコーティング用スラリーとする。そして、実施例1と同様、「触媒担持層の形成」及び「触媒金属の担持」を行い、実施例2の三元触媒を得る。

## (比較例1)

上記各組成物を加え、攪拌、混合し、コーティング用スラリーとする。

【0029】そして、実施例1と同様、「触媒担持層の形成」を行う。

「Ce-Zr複合酸化物の担持」硝酸セリウム(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)と、オキシ硝酸ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)とが溶解した混合水溶液を用意する。上記により触媒担持層を形成した担体基材をこの混合水溶液に1分間浸漬し、引き出した後、余分な水分を吹き飛ばす。これを250°Cで20分間乾燥後、空気中において500°Cで1時間焼成する。これにより、触媒11当たりの担持量がCe/Zr比=0.25/0.05molのCe-Zr複合酸化物(Ce/Zr比=5)を担持

する。

【0030】「触媒金属の担持」実施例1と同様、Ce-Zr複合酸化物が担持された触媒担持層にPtとRhとを担持する。こうして比較例1の三元触媒を得る。

## (比較例2)

「Ce-Zr複合酸化物の調製」市販のCeO<sub>2</sub>粉末(平均粒径: 20 μm以下、BET比表面積: 50 m<sup>2</sup>/g以上)を用意し、このCeO<sub>2</sub>粉末をオキシ硝酸ジルコニウム水溶液に浸漬する。これを引き出した後、250°Cで20分間乾燥し、空気中において500°Cで1時間焼成する。これにより、Ce-Zr複合酸化物(Ce/Zr比=5)を得る。

## 【0031】

## 「コーティング用スラリーの調製」

アルミナ粉末	100重量部
アルミナゾル (アルミナ含有率10重量%)	70重量部
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	15重量部
上記Ce-Zr複合酸化物	40重量部
純水	30重量部

上記各組成物を加え、攪拌、混合し、コーティング用スラリーとする。

【0032】そして、実施例1と同様、「触媒担持層の形成」及び「触媒金属の担持」を行い、比較例2の三元触媒を得る。

(評価1) 上記実施例1、2及び比較例1、2の各三元触媒を空燃比制御装置が接続されたエンジン(排気量: 21)の排気系に設ける。そして、各排気ガス浄化装置について、エンジンの排気ガスによる性能評価を行った。

【0033】性能評価項目は以下の通りである。

50%浄化温度(℃) … A/F = 14.6 (トイキ) 20 【表1】

で維持し、その排気ガス温度を低温側から上昇させ、浄化率が50%となった温度を測定した。

10 400°C浄化率(%) … A/F = 14.6 (トイキ) の排気ガス温度を400°Cに設定し、HC、CO及びNO<sub>x</sub>の浄化率を求めた。

【0034】Ce粒径(Å) … セリウム酸化物のXRDピークにより粒径を算出した。

エミッション(g/マイル) … 耐久は、入りガス温度800°Cにおいて、A/F = 14.5 (トイキ)を中心とした一定周期で振幅をかけて100時間行った。この耐久後の活性を評価した。結果を表1及び表2に示す。

【0035】

		性能評価試験結果						
		50%浄化温度(℃)			400°C浄化率(%)			Ce粒径(Å)
		HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>	
実施例	1	310	301	304	94	92	91	130
	2	304	295	298	97	95	93	115
比較例	1	364	351	355	82	80	81	200
	2	320	312	315	89	86	85	180

【0036】

※※【表2】

		エミッション(g/マイル)					
		耐久前			耐久後		
		HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>
実施例	1	0.13	0.42	0.21	0.18	1.2	0.30
	2	0.12	0.38	0.20	0.16	0.9	0.28
比較例	1	0.15	0.30	0.38	0.24	2.1	0.40
	2	0.13	0.45	0.32	0.21	1.6	0.35

【0037】表1及び表2より、実施例1、2の三元触媒を備えた排気ガス浄化装置は、比較例1、2の三元触媒を備えた排気ガス浄化装置よりも、耐久後のHC、CO、NO<sub>x</sub>の活性が向上していることがわかる。これは、Ce-Zr複合酸化物及びCe-Zr-Nd-Pr複合酸化物が金属アルコキシドから調製されているた

め、比較例1、2のCe-Zr複合酸化物よりも、粒径が細かく維持されているからである。

【0038】したがって、実施例1、2の排気ガス浄化装置は、Ce-Zr複合酸化物及びCe-Zr-Nd-Pr複合酸化物が使用初期から高温度での耐久後まで、従来よりも高い酸素ストレージ能をもち、高い浄化率を

発揮できることがわかる。特に、実施例2の排気ガス淨化装置は、実施例1及び比較例1、2の排気ガス淨化装置よりも、耐久後のHC、CO、NO<sub>x</sub>の活性が向上していることがわかる。これは、Ce-Zr-Nd-Pr複合酸化物がCe-Zr複合酸化物よりも高い酸素ストレージ能を維持するからである。

【0039】したがって、実施例2の排気ガス淨化装置は、より高い酸素ストレージ能により、より高い淨化率を発揮できることがわかる。

〔試験2〕試験2では、請求項2を具体化した実施例3～6を比較例3、4とともに説明する。

\* 【0040】

「コーティング用スラリーの調製」

上記活性アルミナ粉末	150重量部
アルミナゾル（アルミナ含有率10重量%）	5重量部
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	30重量部
純水	40重量部

上記各組成物を加え、攪拌、混合し、コーティング用スラリーとする。

【0041】「触媒担持層の形成」コージェライト製ハニカム担体基材（1.71）に純水を浸漬し、引き出した後、余分な水分を吹き払い、上記スラリーに浸漬する。これを取り出し、余分なスラリーを吹き払い、温度250°Cで20分間乾燥する。これを500°Cで1時間焼成する。こうして担体基材上に触媒担持層を形成する。触媒担持層は担体基材11当たり、120gであった。

【0042】「触媒金属の担持」触媒担持層を形成した担体基材をジニトロジアンミン白金溶液及び硝酸ロジウム溶液に含浸し、引き上げた後、250°Cで乾燥するこ※

※とにより、Ptが1.0g/1と、Rhが0.2g/120とを担持する。こうして実施例3の三元触媒を得る。

〔実施例4〕

「セリウム酸化物の調製及び熱処理」市販のCeO<sub>2</sub>粉末（平均粒径：20μm以下、BET比表面積：50m<sup>2</sup>/g以上）を用意し、このCeO<sub>2</sub>粉末をオキシ硝酸ジルコニウム水溶液に含浸する。これを引き出した後、乾燥し、空気中において800°Cで5時間焼成する。こうして、CeO<sub>2</sub>にジルコニウム酸化物を15重量%固溶化させ、熱的に安定化したCe-Zr複合酸化物を得る。Ce-Zr複合酸化物の一次粒径は100Å、BET比表面積は30m<sup>2</sup>/gであった。

【0043】

「コーティング用スラリーの調製」

活性アルミナ粉末	100重量部
上記Ce-Zr複合酸化物	50重量部
アルミナゾル（アルミナ含有率10重量%）	5重量部
40重量%の硝酸アルミニウム水溶液	30重量部
純水	40重量部

上記各組成物を加え、攪拌、混合し、コーティング用スラリーとする。

【0044】そして、実施例3と同様、「触媒担持層の形成」及び「触媒金属の担持」を行い、実施例4の三元触媒を得る。

〔実施例5〕

「セリウム酸化物の調製、熱処理及び触媒金属への添加」実施例4と同様、CeO<sub>2</sub>にジルコニウム酸化物を15重量%固溶化させ、熱的に安定化したCe-Zr複合酸化物を得る。

【0045】次に、このCe-Zr複合酸化物をジニト

ロジアンミン白金溶液に浸漬し、引き出し後、乾燥する。こうして、Ce-Zr複合酸化物に2重量%のPtを添加する。

「コーティング用スラリーの調製」実施例4のCe-Zr複合酸化物の代わりに、Ptを添加したCe-Zr複合酸化物を用いた以外は実施例4と同様にしてコーティング用スラリーとする。

【0046】「三元触媒の調製」そして、実施例3と同様、「触媒担持層の形成」を行う。触媒担持層を形成した担体基材を硝酸ロジウム溶液に含浸し、引き上げた後、250°Cで乾燥する。こうして、Ptが1.0g/50

1と、R<sub>h</sub>が0.2g/1とを担持する。こうして実施例5の三元触媒を得る。

(実施例6) 市販のCeO<sub>2</sub>粉末(平均粒径: 20μm以下、BET比表面積: 50m<sup>2</sup>/g以上)を用意し、オキシ硝酸ジルコニウム水溶液、硝酸プラセオジウム水溶液及び硝酸ネオジウム水溶液を各々含浸し、乾燥した後、空気中において800°Cで5時間焼成する。

【0047】こうして、実施例4のCe-Zr複合酸化物の代わりに、50重量%のCeO<sub>2</sub>と、40重量%のZrO<sub>2</sub>と、5重量%のNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、5重量%のPrO<sub>3</sub>とを含む複合酸化物を用いる。他の条件は実施例4と同様にし、実施例6の三元触媒を得る。Ce-Zr-Nd-Pr複合酸化物の一次粒径は80Å、BET比表面積は50m<sup>2</sup>/gであった。

(比較例3)

「セリウム酸化物を含む活性アルミナ粉末の調製」活性アルミナ粉末(BET比表面積: 200m<sup>2</sup>/g)を硝酸セリウムとオキシ硝酸ジルコニウムとの混合水溶液に含浸する。この後、これを乾燥し、空気中において50°Cで5時間焼成する。こうして、熱的に安定化させることなく、25重量%のセリウム酸化物と、3.5重量%のジルコニウム酸化物とを含む活性アルミナ粉末を得る。Ce-Zr複合酸化物の一次粒径は30Åであった。

【0048】そして、実施例3と同様、「コーティング用スラリーの調製」、「触媒担持層の形成」及び「触媒金属の担持」を行い、比較例3の三元触媒を得る。

(比較例4)

「セリウム酸化物の調製」市販のCeO<sub>2</sub>粉末(平均粒径: 20μm以下、BET比表面積: 50m<sup>2</sup>/g以 \*30

\*上)を用意し、このCeO<sub>2</sub>粉末をオキシ硝酸ジルコニウム水溶液に含浸する。これを引き出した後、乾燥し、空気中において500°Cで5時間焼成する。こうして、CeO<sub>2</sub>粉末にジルコニウム酸化物を15重量%固溶化させ、熱的に安定化させていないCe-Zr複合酸化物を得る。Ce-Zr複合酸化物の一次粒径は80Å、BET比表面積は100m<sup>2</sup>/gであった。

【0049】そして、実施例4と同様、「コーティング用スラリーの調製」、「触媒担持層の形成」及び「触媒金属の担持」を行い、比較例4の三元触媒を得る。

(評価2) 上記実施例3~6及び比較例3、4の各三元触媒を空燃比制御装置が接続されたエンジン(排気量: 21)の排気系に設ける。そして、各排気ガス浄化装置について、エンジンの排気ガスによる性能評価を行った。性能評価は、排気温度が800°C、A/F = 14.5(トイキ)を中心とした定周期で振幅をかけた100時間の耐久試験である。そして、耐久試験前後の各三元触媒における酸素ストレージ能と浄化率とをエンジンベンチで評価した。

【0050】性能評価項目は以下の通りである。酸素ストレージ能…排気ガス温度を400°Cに設定し、A/Fを14.0(リッチ)と15.0(リーン)とで0.1Hzで変化させ、その時の各三元触媒の出口側の酸素濃度を検出し、理論空燃比の保持時間で測定した。浄化率…A/Fを14.6(トイキ)で排気ガス温度を400°Cに設定して測定した。

【0051】結果を表3に示す。

【0052】

【表3】

		酸素ストレージ能(秒)		耐久前の浄化率(%)			耐久後の浄化率(%)		
		耐久前	耐久後	HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>
実施例	3	5.2	3.2	93	96	99	90	90	92
	4	4.4	3.0	93	95	99	92	89	91
	5	5.1	3.4	93	96	99	90	92	93
	6	5.5	3.6	94	97	99	92	93	93
比較例	3	9.9	2.5	92	97	99	88	88	90
	4	7.2	2.0	93	96	99	90	87	89

【0053】次に、エンジン(排気量: 21)の車両の排気系に各三元触媒を取り付け、LA#4モードでのエミッショントリニティを測定した。酸素センサを三元触媒上流側の排気系と三元触媒下流側の直後とに2個取りつけ、A/F

の制御を行っている。結果を表4に示す。

【0054】

【表4】

		エミッション (g/マイル)					
		耐久前			耐久後		
		HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>
実施例	3	0.15	0.53	0.21	0.20	1.1	0.29
	4	0.15	0.60	0.19	0.19	1.2	0.30
	5	0.14	0.55	0.21	0.18	0.9	0.28
	6	0.14	0.42	0.22	0.18	0.8	0.27
比較例	3	0.18	0.35	0.38	0.22	1.2	0.31
	4	0.15	0.52	0.30	0.20	1.5	0.33

【0055】表3、4より、実施例3～6の三元触媒を備えた排気ガス浄化装置は、三元触媒のセリウム酸化物を予め熱処理により安定化しているため、比較例3、4の三元触媒を備えた排気ガス浄化装置に比べ、耐久前後の酸素ストレージ能の変化が小さくなっていることがわかる。このため、実施例3～6の排気ガス浄化装置は、特に使用初期のNO<sub>x</sub>エミッションの悪化を抑制できることがわかる。

【0056】したがって、実施例3～6の排気ガス浄化装置では、三元触媒におけるセリウム酸化物の酸素ストレージ能の特性変化が少なく、酸素ストレージ能を適正に維持しているため、使用初期の間でも高い浄化率を発揮できることがわかる。また、実施例3～6の排気ガス浄化装置では、比較例3、4の排気ガス浄化装置に比べ、セリウム酸化物の結晶成長に伴う触媒金属の結晶成長が抑制され、耐久後の性能が向上していることがわかる。

【0057】特に、実施例5の排気ガス浄化装置では、セリウム酸化物にPtが添加されているため、実施例4の排気ガス浄化装置に比べ、セリウム酸化物とPtとの相互作用が高まり、性能が向上していることがわかる。\*

\*また、実施例6の排気ガス浄化装置では、セリウム酸化物にジルコニウム酸化物、ネオジウム酸化物及びラセオジウム酸化物を添加し、セリウム酸化物の耐熱性を向上しているため、実施例4の排気ガス浄化装置に比べ、耐久後の性能向上が大きいことがわかる。

#### 【0058】

【発明の効果】以上詳述したように、各請求項記載の発明は、各請求項記載の構成を採用しているため、高い浄化率を発揮することができる。すなわち、請求項1の三元触媒では、使用初期から高温度での耐久後までCe-Zr複合酸化物が従来よりも高い酸素ストレージ能を維持するため、高い浄化率を発揮することができる。

【0059】また、請求項2の排気ガス浄化装置では、使用初期から高温度での耐久後までCe-Zr複合酸化物が従来よりも高い酸素ストレージ能を維持するため、高い浄化率を発揮することができる。さらに、請求項3の排気ガス浄化装置では、三元触媒におけるセリウム酸化物の酸素ストレージ能の特性変化が少なく、酸素ストレージ能を適正に維持しているため、使用初期の間でも高い浄化率を発揮することができる。

フロントページの続き

(51) Int.C1.°

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B01J 23/56

Z A B